

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-231114

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl. H01L 33/00

(21)Application number : 06-020813 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

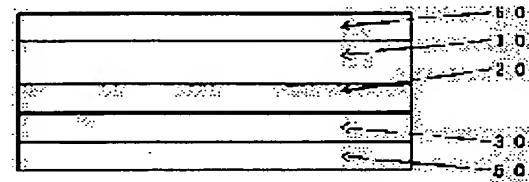
(22)Date of filing : 18.02.1994 (72)Inventor : FUKUDA SHIN
FUKUDA NOBUHIRO

(54) PANEL LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the element having the excellent durability and the excellent flexibility by providing the constitution, wherein at least a transparent conducting layer, a macromolecule layer comprising specified poly-phenylene-vinylene and a metal electrode layer are formed on one main surface of a transparent macromolecule film.

CONSTITUTION: On one main surface of a transparent macromolecule film (A) 10, at least a transparent conducting layer (B) 20, a macromolecule layer (C) 30 comprising poly-phenylene-vinylene(PPV) expressed by a the formula and a metal electrode layer (D) 50 are formed in the order of ABCD. For example, the transparent macromolecule film (A) 10 is selected from polyether sulfone, polyethylene naphthalate and polyether ether ketone. Furthermore, a silicon oxide thin film layer (E) 60 is formed on at least one main surface of the transparent macromolecule film (A), and the layer constitution of AEBCD, EABCD or EAEBBCD is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-231114

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 L 33/00識別記号
A序内整理番号
F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁)

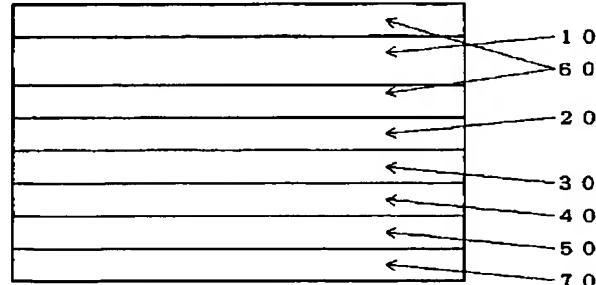
(21)出願番号 特願平6-20813	(71)出願人 000003126 三井東庄化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日 平成6年(1994)2月18日	(72)発明者 福田 伸 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東庄化学株式会社内 (72)発明者 福田 信弘 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東庄化学株式会社内

(54)【発明の名称】面状発光素子

(57)【要約】

【構成】片面にガスバリヤー層となる酸化珪素層を設けた透明高分子フィルムのさらに一主面上に、透明導電膜層、ポリーフェニレン-ビニレンからなる高分子層、ポリーフェニレン-ビニレンの水素をヘキシルオキシル基やシアノ基で置換した高分子層および金属電極層を順に形成した面状発光素子。

【効果】透明高分子フィルム層の上に形成するため可撓性に優れ、さらに、ガスバリヤー層を設けているため信頼性が向上した面状発光素子が提供される。

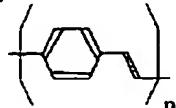


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明高分子フィルム(A)の一方の主面上に、少なくとも透明導電層(B)、式(1)、〔化1〕

〔化1〕



(1)

で表されるポリーフェニレンービニレン(以下、PPVと略記する)からなる高分子層(C)および金属電極層(D)が、ABCDの順に形成されてなる、面状発光素子。

【請求項2】 透明高分子フィルム(A)が、ポリエーテルスルфон、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルエーテルケトンから選ばれたものである請求項1に記載の面状発光素子。

【請求項3】 透明高分子フィルム(A)の少なくも一方の主面上に、酸化珪素薄膜層(E)がさらに形成されてなる、AEBCD、EABCD、もしくは、EAEB CDの層構成を有する請求項1または2に記載の面状発光素子。

【請求項4】 透明高分子フィルム(A)の少なくとも片側に酸化珪素薄膜層(E)が設けられた、AE、EAもしくはEAの層構成を有するフィルム状成形物の、23°C、90%RHの条件における水蒸気透過率が、0.5 g·m⁻²·day⁻¹以下であり、かつ、23°C、1気圧の条件における酸素透過率が、0.5 cc·m⁻²·day⁻¹以下である請求項1～3の何れかに記載の面状発光素子。

【請求項5】 酸化珪素薄膜層(E)の厚さが、20内至300nmである請求項1～4の何れかに記載の面状発光素子。

【請求項6】 酸化珪素薄膜層(E)が、有機珪素化合物と酸素とを用いたプラズマ化学気相蒸着法もしくは気相蒸着法で作製される請求項3または4に記載の面状発光素子。

【請求項7】 有機珪素化合物が、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、もしくは、テトライソシアネートシランである請求項5または6に記載の面状発光素子。

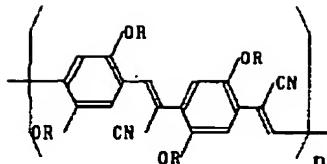
【請求項8】 金属電極層(D)が、カルシウム、バリウムまたはマグネシウム、の単金属もしくは合金からなる求項1～7の何れかに記載の面状発光素子。

【請求項9】 高分子層(C)と金属電極の間に、式(2)、〔化2〕

〔化2〕

2

2



(2)

で表される高分子層(F)(但し、ORはヘキシルオキシ基を示す)がさらに形成された請求項1～8の何れかに記載の面状発光素子。

10 〔請求項10〕 透明導電層(B)が酸化錫を2～50重量パーセント含有する酸化インジウムである請求項1～9の何れかに記載の面状発光素子。

〔請求項11〕 透明導電層(B)の可視光透過率が80%以上であり、シート抵抗が60Ω/□以下である請求項1～10の何れかに記載の面状発光素子。

〔請求項12〕 金属電極層(D)の外側を、23°C、90%RHの条件における水蒸気透過率が、0.5 g·m⁻²·day⁻¹以下であり、かつ、23°C、1気圧の条件における酸素透過率が、0.5 cc·m⁻²·day⁻¹以下であるフィルムをさらにラミネートすることにより封止してなる請求項1～11の何れかに記載の面状発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機層を発光層として持つ発光ダイオードに関するものであり、より詳しくは、透明な高分子フィルムを基板する、可撓性の優れた面状発光ダイオードに関する。

【0002】

【従来の技術】テレビ型ディスプレーは近年まで陰極線管(CRT)が主流であったが、現在は、軽量化、薄型化、省電力化等の要請から、液晶表示素子がCRTにとって変わろうとしている。液晶表示素子は、ガラス板やプラスティック板の間に液晶を封じ、電圧により変化する液晶の旋光性を利用して、透過する光の透過率を変化させ表示を行うことに基本的原理がある。プラスティック基板に液晶を封じた場合、プラスティックの可撓性を利用して曲面のディスプレーとすることも可能であり産業上きわめて重要な技術となっている。しかしながら、液晶表示素子においては、限られた視野角でのみディスプレー上に表示されたものが確認しうるという、視認性の悪さが問題となっている。これは、液晶自身が光を発しない、いわゆる受動的な表示素子であることに原因がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、自分自身が光を発する能動的な素子としては、発光ダイオードがある。発光ダイオードとしては、従来から、ガリウムーヒ素、ガリウムーリン、ガリウムーハルミーヒ素、ガリウムーヒ素ーリン、ガリウムー窒素、亜鉛ーセレン、亜鉛ー硫

黄等の無機化合物が知られている。面状の発光素子を得る手段としては、これらの材料を可撓性の優れた高分子フィルム上に形成することが考えられるが、これら無機化合物はガリウムーリンやガリウムーヒ素の単結晶上に結晶成長させないとデバイスグレードのものが得られないし、仮に高分子フィルム上に作製したとしても、十分な可撓性がないために曲面状にした状態で使用できない等の問題があった。

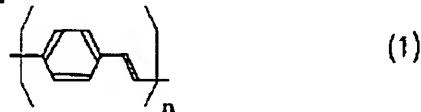
【0004】そこで、本発明者等が鋭意検討したところ、ポリーフェニレンービニレン (PPV) を発光層に用いることにより可撓性の優れた面状発光素子が得られる上に、さらに基体として用いる高分子フィルムに酸化珪素層からなるガスバリヤー層を設けることにより素子の寿命を極めて長くできることを見いだし本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、透明高分子フィルム (A) の一方の主面上に、少なくとも透明導電層 (B) 、式 (1) 、【化3】

【0006】

【化3】

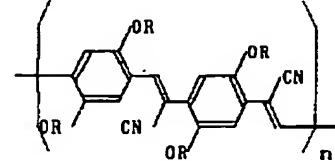


で表されるポリーフェニレンービニレン (以下、PPVと略記する) からなる高分子層 (C) および金属電極層 (D) が、ABCDの順に形成されてなる、面状発光素子であり、また、透明高分子フィルム (A) が、ポリエーテルスルフォン、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルエーテルケトンから選ばれたものである面状発光素子であり、また、透明高分子フィルム (A) の少なくとも一方の主面上に、酸化珪素薄膜層 (E) がさらに形成されてなる、AEBCD、EABCD、もしくはEAEBEDの層構成を有する面状発光素子であり、また、透明高分子フィルム (A) の少なくとも片側に酸化珪素薄膜層 (E) が設けられた、AE、EAもしくはEAEBEDの層構成を有するフィルム状成形物の、23℃、90%RHの条件における水蒸気透過率が、0.5 g·m⁻²·day⁻¹以下であり、かつ、23℃、1気圧の条件における酸素透過率が、0.5 cc·m⁻²·day⁻¹以下である面状発光素子であり、また、酸化珪素薄膜層 (E) の厚さが、20内至300nmである面状発光素子であり、また、酸化珪素薄膜層 (E) が、有機珪素化合物と酸素とを用いたプラズマ化学気相蒸着法もしくは気相蒸着法で作製される面状発光素子であり、また、有機珪素化合物が、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、もしくは、テトライソシアネートシランである面状発光素子であり、また、金属電極層 (D) が、カルシウム、バリウムまたはマグネシウム、の単金

属もしくは合金からなる面状発光素子であり、また、高分子層 (C) と金属電極の間に、式 (2) 、【化4】

【0007】

【化4】



(2)

で表される高分子層 (F) (但し、ORはヘキシルオキシ基を示す) がさらに形成された面状発光素子であり、また、透明導電層 (B) が酸化錫を2～50重量パーセント含有する酸化インジウムである面状発光素子であり、また、透明導電層 (B) の可視光透過率が80%以上であり、シート抵抗が60Ω/□以下である面状発光素子であり、また、金属電極層 (D) の外側を、23℃、90%RHの条件における水蒸気透過率が、0.5 g·m⁻²·day⁻¹以下であり、かつ、23℃、1気圧の条件における酸素透過率が、0.5 cc·m⁻²·day⁻¹以下であるフィルムをさらにラミネートすることにより封止してなる面状発光素子である。

【0008】まず、添付図面について説明するに、図1は本発明にかかる面状発光素子の断面構成の例を示す図であり、図2は本発明にかかる面状発光素子の断面構成の別の例を示す図であり、図3は本発明にかかる面状発光素子の断面構成のさらに別の例を示す図である。ここで、10は透明高分子フィルム、20は透明導電層、30はPPV層、40は請求項9に記載の高分子層、50は金属電極層、60は酸化珪素薄膜層、70は封止層 (および/または保護層) としてのフィルム層 (樹脂層) である。

【0009】本発明で用いる透明高分子フィルムとは、可視光線の透過率が80%以上であり、より好ましくは85%以上で、厚さが、おおむね、12から200μm程度のものであるが、必ずしもこの値に制限されるものではないことはもちろんである。透明高分子フィルムの具体的な例を示すとすると、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート等が好ましく用いられる。この場合に、フィルムの選択には透明度の他に、耐熱性がある程度高いものが好ましく、より具体的に記せば、ガラス転移温度が、80℃以上が一応の目安になる。これら高分子フィルムは後工程のために、コロナ放電処理、プラズマ処理、グロー放電処理、表面粗面化処理、化学処理等を施すことができる。

【0010】本発明で用いる透明導電層としては、酸化アルミニウムをドープした酸化亜鉛薄膜、酸化錫薄膜、銀薄膜を透明高屈折率層でサンドイッチ構造で挟み込んだ薄膜等があるが、エッチング特性や高透明性、高導電

性の観点から、酸化錫を2～50重量パーセント含有する酸化インジウム（以下、ITOと略記する）が特に好ましく用いられる。

【0011】ITO薄膜の作製法としては、プラズマ化学気相蒸着法、真空蒸着法、スペッタリング法等が適用できる。プラズマ化学気相蒸着法の一例を挙げるとすれば、例えばトリメチルインジウムガスとジメチル亜鉛ガスと酸素とを原料ガスとして用い、上記原料ガスをプラズマ放電の空間に導入し、基板上にITO膜を付着させる。真空蒸着法では、ITOを原料として電子ビームもしくは抵抗加熱で、0.5～3×10⁻²Paの圧力になるように酸素ガスを導入し、付着速度0.01～0.1nm/sで基板フィルム上にITO膜を付着するのである。

【0012】スペッタリング法では、ITOの焼結体ターゲットを用いる方法と、錫を2～50重量%含有するインジウムの合金ターゲットを用いる方法がある。ITO焼結体ターゲットを用いる場合は、アルゴンガスを用いてスペッタすればよいが、より性能の優れたものを得ようとする場合、例えば、1体積パーセント程度酸素を含むアルゴンガスを用いると透明性、導電性のより優れたITO膜を得ることができる。インジウムと錫との合金を用いる場合には、アルゴンと酸素との混合ガスを導入することによりITO膜を得ることができる。酸素の導入量は、付着速度、投入電力にも依存するが、アルゴン導入量に対して、0.1～0.5倍の範囲である。すなわち、アルゴンを100sccm導入するときには酸素は10～50sccm程度である。

【0013】また、かくして作製されたITO膜の可視光透過率は、80%以上であり、またシート抵抗は60Ω以下であることが望ましい。80%未満であまり低くなると発光強度が実用上小さくなり、また、60Ωを越えてあまり大となると駆動する電圧が高くなるため電池を用いて使用することが困難になる。

【0014】本発明において、透明高分子フィルム上に、好ましくはガスバリヤー層として形成する酸化珪素薄膜層は、透明導電膜層と同様に真空を用いた成膜法で得ることができる。すなわち、真空蒸着法では、一酸化珪素、もしくは二酸化珪素を電子ビームや抵抗加熱で蒸発させることによりフィルム上に酸化珪素薄膜を形成できる。また、スペッタリング法では一般的に二酸化珪素のターゲットを用いてアルゴンでスペッタする方法と、珪素のターゲットを用いてアルゴンと酸素の混合ガスで反応性スペッタ法を利用する方法がある。また、プラズマ化学気相蒸着法では、少なくとも有機珪素化合物ガスと酸素との混合ガスをプラズマ放電させて酸化珪素膜を作製する方法がある。有機珪素化合物ガスを例示すれば、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、テトライソシアネートシランを挙げることができる。これら、有機珪素化合物は室温で液体であるの

でヘリウムやアルゴンのような希ガスをキャリヤガスとして用いることもできるし、液体を加熱し蒸気圧を上げてガス化を促進する方法もある。また、テトライソシアネートシランと酸素とを用いる場合、熱分解法により酸化珪素薄膜を形成することもできる。

【0015】上記の様にして作製する酸化珪素層の膜厚は、特に臨界的な制限はないが、通常20～300nmが好ましく、より好ましくは50～200nm、さらにより好ましくは70～150nmである。20nmよりもあまり薄いと所望の酸素透過率が得られなくなり、300nmよりもあまり厚いと酸化珪素層と透明高分子フィルムの密着性が低下するからである。

【0016】本発明においては、この様にして透明高分子フィルムの少なくとも片面に酸化珪素薄膜を形成したフィルムの酸素透過率と水蒸気透過率が、それぞれ、0.5cc·m⁻²·day⁻¹以下、0.5g·m⁻²·day⁻¹以下であることが好ましい。かくすることにより、酸素および水蒸気がフィルムを透過するのを実質的に抑制し得て、発光素子の寿命を長くすることが可能になるのである。本発明においては、透明高分子フィルムの一方の主面上に、少なくとも透明導電層とともに式(1)、【化5】

【0017】

【化5】



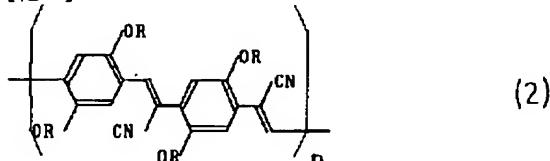
で表されるポリーフェニレンビニレン（以下、PPVと略記する）からなる高分子層を形成する。ここで、nは重合度で10²～10⁶、好ましくは10³～10⁵である。PPV層の形成には、いくつかの方法が適用でき、例えば、Burn等によりJournal of Chemical Society Perkin Transaction I、1992年3225頁に示されている方法が適用できる。これを具体的に示すとすれば、p-フェニレンジメチレン-1,1-ビス（テトラヒドロチオフェン-1-イウム）クロライドをメタノール中に0.4モル/リットルの濃度で溶解し、0℃に冷却し攪拌しながら徐々に水酸化ナトリウムを加える。pH=11程度の状態で十分に攪拌した後、塩酸を加えて中和し、得られた沈殿物を純水でよく洗浄し、溶媒として原料を溶解させた時と同量のメタノール用いて再溶解する。この溶液をスピンドルコート法やバーコート法、リバースロールコート法、ディップコート法により透明導電層上に付着させ、真空中で12時間程度190℃に保つことにより、PPVの薄膜が得られる。この様にして得られたPPV層の厚さは典型的には100～250nm程度になるが、実質的には100～1000nm程度の膜厚のものまで適用可能である。

【0018】本発明において、さらに設ける金属電極層の形成方法としては、真空蒸着法やスパッタリング法が適用できる。真空蒸着法では原料となる金属を電子ビーム法や抵抗加熱法で加熱し蒸気圧を上げて所望の基板に付着させる。合金の薄膜を作製するときには真空蒸着法よりもスパッタリング法が好ましく用いられる。金属電極の材料は、一般的には仕事閥数が低いものが好ましく用いられ、カルシウム、バリウム、マグネシウムの単金属もしくこれら金属を主体とする合金を用いことが好ましい。一般的にこれら金属は仕事閥数が低いが、空気中では容易に酸化されてしまうので、合金化することにより安定化できるのである。典型的な合金添加元素としては、アルミニウムやマグネシクム、亜鉛を挙げができる。さらに公知のマグネシウム合金としては、ASTM番号で、AM100A、AZ63A、AZ91A、AZ31B、AZ31C、AZ61A、ZK11A、ZK21A、ZK31A等がある。

【0019】また、PPV層と金属電極間に間に、PPVから誘導される特定の高分子層をさらに挿入形成することにより、発光効率や発光の波長を変化させることができる。たとえば、式(2)、[化6]

[9929]

【化6】



で表される高分子（但し、ORはヘキシルオキシ基を示し、nは重合度で $10^2 \sim 10^6$ 、好ましくは $10^3 \sim 10^5$ である）の層を挿入形成することにより発光効率の上昇や発光波長の制御が期待できるのである。この高分子は、例えば、2, 5-ビス（ヘキシルオキシ）テレフタルアルデヒドと2, 5-ビス（ヘキシルオキシ）ベンゼン-1, 4-ジアセトニトリルを、テトラヒドロフランとt-ブタノールの50:50溶液に5モル%の水酸化テトラブチルアンモニウムとともに溶解し50℃で30分間反応させることにより得られる。この高分子は沈殿として得られるので、沈殿物を純水で洗浄したのちメタノールに再溶解し、PPVと同様の方法で薄膜化することができる。さらに、上記高分子において、置換基たるアルキルオキシ基が、 $-O-C_{12}H_{25}$ であるものや、一部が、チオメチル基等のチオアルキル基で置き代わったものも、発光効率の上昇や発光波長の制御の効果が期待できることは当業者が理解しているところであろう。さらに適用できるアルキルオキシ基は原理的に炭素数C₁₋₁₅のアルキルオキシ基、好ましくは炭素数C₄₋₁₃のアルキルオキシ基であってもよいし、さらに繰り返し単位中に異なったアルキルオキシ基が混在していても差し支

えないことも容易に理解できるであろう。

【0021】金属電極層の外側に、素子の保護および/または封止をかねて高分子フィルムまたは樹脂層をラミネートまたはコートすることが好ましい。かかるフィルムは、一般的にガスバリヤー性の優れたものを用いればよく、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合フィルム、ポリビニリデンフルオライド、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフィルムを利用できる。また、酸化珪素等のガスバリヤー層を設けたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルフォン等のフィルムも用いることができる。これは勿論のことである。また、その他 I C の所謂封止剤として常用されている樹脂も勿論使用できる。これらは接着剤でラミネートしてもよいし、樹脂の溶液を素子表面に塗布乾燥して形成してもよい。以下、実施例により本発明の実施の態様の一例を説明する。

[0022]

【实施例】

20 塞施例 1

可視光線透過率 8.9% のポリエチレンナフタレートフィルム (厚さ 100 μm 、150 × 100 mm) の両側に、テトラメチルジシロキサンと酸素とを原料としたプラズマ化学気相蒸着法で酸化珪素薄膜層を 250 nm 形成した。このフィルム状成形物の酸素透過率と水蒸気透過率を、それぞれ、ASTM D-3985 と ASTM D-96 により測定したところ、0.4 $\text{cc} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ および 0.35 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ であった。

30 【0023】次に酸化珪素層の上に、酸化錫を10重量%含む酸化インジウムのターゲットを用いて厚さ130nmの透明導電層を形成した。このフィルムの透過率とシート抵抗を測定したところ、それぞれ87%と54Ω/□であった。

【0024】次に、p-フェニレンジメチレン-1, 1-ビス(テトラヒドロチオフェン-1-イウム)クロライドをメタノール中に0.4モル/リットルの濃度で溶解し、0℃に冷却し攪拌しながら徐々に水酸化ナトリウムを加えた。pH=11程度の状態で十分に攪拌した

40 後、塩酸を加えて中和し、得られた沈澱物を純水でよく洗浄し、溶媒として原料を溶解させた時と反応時に使用したのと同量のメタノール用いて再溶解した。この溶液をスピンドル法により上記透明導電層上に付着させ、真空中で12時間190℃に保つことによりPPVの薄膜を得た。

【0025】次に2, 5-ビス(ヘキシルオキシ)テレフタルアルデヒドと2, 5-ビス(ヘキシルオキシ)ベンゼン-1, 4-ジアセトニトリルをテトラヒドロフランとt-ブタノールの50:50溶液に5モル%の水酸化テラブチルアンモニウムとともに溶解し50℃で3

0分間反応させた。このポリマーが沈殿として得られたので、沈殿物を純水で洗浄したのちメタノールに再溶解し、PPVと同様の方法でPPVの上に薄膜を形成した。

【0026】次に、このフィルムを真空蒸着装置に移し、高分子層の上に厚さ330nmのマグネシウム層を形成し、続けて、200nmのアルミニウムの層を形成した。真空蒸着装置から取り出し、銅ワイヤーをアルミニウム上と透明導電層状に導電性ペーストで張り付け電極とした。

【0027】電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、52mA・cm⁻²で2.5W・sr⁻¹・m⁻²で発光することが確かめられた。また、このフィルムを曲率半径50mmφで曲げた状態にして、電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、50mA・cm⁻²で2.5W・sr⁻¹・m⁻²で発光することが確かめられた。40℃、90%RHの恒温恒湿試験室で発光を続けたところ、初期の半分の発光強度になるまで要した時間は880時間であった。

【0028】実施例2

可視光線透過率89%のポリエーテルエーテルケトンフィルム(厚さ100μm、150×100mm、2枚)の片面に、テトライソシアネートシランと酸素とを原料とした熱分解法で酸化珪素薄膜層を100nm形成した。このフィルム状成形物の酸素透過率と水蒸気透過率を、それぞれ、ASTM D-3985とASTM D-96により測定したところ、0.43cc・m⁻²・day⁻¹および0.48g・m⁻²・day⁻¹であった。

【0029】次に、2枚作製した基板の内1枚の方の酸化珪素層の上に、酸化錫を30重量%含む酸化インジウムのターゲットを用いて厚さ180nmの透明導電層を形成した。このフィルムの透過率とシート抵抗を測定したところ、それぞれ8.6%と51Ω/□であった。

【0030】次に、p-フェニレンジメチレン-1,1-ビス(テトラヒドロチオフェン-1-イウム)クロライドをメタノール中に0.4モル/リットルの濃度で溶解し、0℃に冷却し攪拌しながら徐々に水酸化ナトリウムを加えた。pH=11程度の状態で十分に攪拌した後、塩酸を加えて中和し、得られた沈殿物を純水でよく洗浄し、溶媒として原料を溶解させた時と反応時に使用したのと同量のメタノール用いて再溶解した。この溶液をスピンドル法により上記透明導電層上に付着させ、真空中で12時間190℃に保つことによりPPVの薄膜を得た。

【0031】次に2,5-ビス(ヘキシルオキシ)テレフタルアルデヒドと2,5-ビス(ヘキシルオキシ)ベンゼン-1,4-ジアセトニトリルをテトラヒドロフランとt-ブタノールの50:50溶液に5モル%の水酸化テトラブチルアンモニウムとともに溶解し50℃で3

0分間反応させた。このポリマーが沈殿として得られたので、沈殿物を純水で洗浄したのちメタノールに再溶解し、PPVと同様の方法でPPVの上に薄膜を形成した。

【0032】次に、このフィルムを真空蒸着装置に移し、高分子層の上に厚さ330nmのバリウム層を形成し、続けて、200nmのアルミニウムの層を形成した。真空蒸着装置から取り出し、銅ワイヤーをアルミニウム上と透明導電層状に導電性ペーストで張り付け電極とした。

【0033】次に、金属電極面にPVA系の接着剤を用いて、基板として用いた片面に酸化珪素層が形成されたポリエーテルエーテルケトンフィルムを接着した。この際、酸化珪素の面が金属電極面になるような配置とした。

【0034】電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、54mA・cm⁻²で2.6W・sr⁻¹・m⁻²で発光することが確かめられた。また、このフィルムを曲率半径50mmφで曲げた状態にして、電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、58mA・cm⁻²で2.3W・sr⁻¹・m⁻²で発光することが確かめられた。

【0035】実施例3

可視光線透過率89%のポリエーテルスルфонフィルム(厚さ50μm、150×100mm、2枚)の片面に、テトライソシアネートシランと酸素とを原料としたプラズマ化学気相蒸着法で酸化珪素薄膜層を500nm形成した。このフィルム状成形物の酸素透過率と水蒸気透過率を、それぞれ、ASTM D-3985とASTM D-96により測定したところ、0.48cc・m⁻²・day⁻¹および0.45g・m⁻²・day⁻¹であった。

【0036】次に、2枚作製した基板の内1枚の方のポリエーテルスルfonが出てる主面上に、酸化錫を30重量%含む酸化インジウムのターゲットを用いて厚さ180nmの透明導電層を形成した。このフィルムの透過率とシート抵抗を測定したところ、それぞれ8.2%と40Ω/□であった。

【0037】次に、p-フェニレンジメチレン-1,1-ビス(テトラヒドロチオフェン-1-イウム)クロライドをメタノール中に0.4モル/リットルの濃度で溶解し、0℃に冷却し攪拌しながら徐々に水酸化ナトリウムを加えた。pH=11程度の状態で十分に攪拌した後、塩酸を加えて中和し、得られた沈殿物を純水でよく洗浄し、溶媒として原料を溶解させた時と反応時に使用したのと同量のメタノール用いて再溶解した。この溶液をスピンドル法により上記透明導電層上に付着させ、

真空中で12時間190℃に保つことによりPPVの薄膜を得た。

【0038】次に2,5-ビス(ヘキシルオキシ)テレフタルアルデヒドと2,5-ビス(ヘキシルオキシ)ベンゼン-1,4-ジアセトニトリルをテトラヒドロフランとt-ブタノールの50:50溶液に5モル%の水酸化テトラブチルアンモニウムとともに溶解し50℃で30分間反応させた。このポリマーが沈殿として得られたので、沈殿物を純水で洗浄したのちメタノールに再溶解し、PPVと同様の方法でPPVの上に薄膜を形成した。

【0039】次に、このフィルムをスペッタ装置に移し、高分子層の上に厚さ230nmのマネウシウム合金(ASTM番号ZK11A)層を形成した。スペッタ装置から取り出し、銅ワイヤーを金属電極上と透明導電層状に導電性ペーストで張り付け電極とした。

【0040】次に、金属電極面にEVA系の接着剤を用いて、基板として用いた片面に酸化珪素層が形成されたポリエーテルスルフォンフィルムを接着した。この際、酸化珪素の面が金属電極面になるような配置とした。

【0041】電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、 $4.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で $1.6 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で発光することが確かめられた。また、このフィルムを曲率半径50mm ϕ で曲げた状態にして、電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、 $4.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で $2.1 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で発光することが確かめられた。40℃、90%RHの恒温恒湿試験室で発光を続けたところ、初期の半分の発光強度になるまで要した時間は763時間であった。

【0042】実施例4

可視光線透過率89%のポリエーテルスルフォンフィルム(厚さ $50 \mu\text{m}$ 、 $150 \times 100 \text{ mm}$ 、2枚)の一主面上に、酸化錫を30重量%含む酸化インジウムのターゲットを用いて厚さ180nmの透明導電層を形成した。このフィルムの透過率とシート抵抗を測定したところ、それぞれ8.2%と $40 \Omega/\square$ であった。

【0043】次に、p-フェニレンジメチレン-1,1-ビス(テトラヒドロチオフェン-1-イウム)クロライドをメタノール中に0.4モル/リットルの濃度で溶解し、0℃に冷却し攪拌しながら徐々に水酸化ナトリウムを加えた。pH=11程度の状態で十分に攪拌した後、塩酸を加えて中和し、得られた沈殿物を純水でよく洗浄し、溶媒として原料を溶解させた時と反応時に使用したのと同量のメタノール用いて再溶解した。この溶液をスピンドル法により上記透明導電層上に付着させ、真空中で12時間190℃に保つことによりPPVの薄膜を得た。

【0044】次に2,5-ビス(ヘキシルオキシ)テレフタルアルデヒドと2,5-ビス(ヘキシルオキシ)ベ

ンゼン-1,4-ジアセトニトリルをテトラヒドロフランとt-ブタノールの50:50溶液に5モル%の水酸化テトラブチルアンモニウムとともに溶解し50℃で30分間反応させた。このポリマーが沈殿として得られたので、沈殿物を純水で洗浄したのちメタノールに再溶解し、PPVと同様の方法でPPVの上に薄膜を形成した。

【0045】次に、このフィルムをスペッタ装置に移し、高分子層の上に厚さ230nmのマネウシウム合金(ASTM番号ZK11A)層を形成した。スペッタ装置から取り出し、銅ワイヤーを金属電極上と透明導電層状に導電性ペーストで張り付け電極とした。

【0046】電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、 $4.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で $1.6 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で発光することが確かめられた。また、このフィルムを曲率半径50mm ϕ で曲げた状態にして、電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、 $4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で $1.3 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で発光することが確かめられた。40℃、90%RHの恒温恒湿試験室で発光を続けたところ、初期の半分の発光強度になるまで要した時間は80時間であった。

【0047】実施例5

可視光線透過率88%のポリエーテルスルフォンフィルム(厚さ $100 \mu\text{m}$ 、 $\phi 150 \text{ mm}$)に、酸化錫を10重量%含む酸化インジウムのターゲットを用いて厚さ130nmの透明導電層を形成した。このフィルムの透過率とシート抵抗を測定したところ、それぞれ8.6%と $55 \Omega/\square$ であった。

【0048】次に、p-フェニレンジメチレン-1,1-ビス(テトラヒドロチオフェン-1-イウム)クロライドをメタノール中に0.4モル/リットルの濃度で溶解し、0℃に冷却し攪拌しながら徐々に水酸化ナトリウムを加えた。pH=11程度の状態で十分に攪拌した後、塩酸を加えて中和し、得られた沈殿物を純水でよく洗浄し、溶媒として原料を溶解させた時と反応時に使用したのと同量のメタノール用いて再溶解した。この溶液をスピンドル法により上記透明導電層上に付着させ、真空中で12時間190℃に保つことによりPPVの薄膜を得た。

【0049】次に、このフィルムを真空蒸着装置に移し、PPV層上に厚さ300nmのカルシウム層を形成し、続けて、200nmのアルミニウムの層を形成した。真空蒸着装置から取り出し、銅ワイヤーをアルミニウム上と透明導電層状に導電性ペーストで張り付け電極とした。

【0050】電極側を正、透明導電層側を負として、両端に6Vの電位差を印加したところ、 $4.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ で $0.09 \text{ W} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で発光することが確かめられた。また、このフィルムを曲率半径50mm ϕ で曲げ

た状態にして、電極側を正、透明導電層側を負のとして、両端に6Vの電位差を印加したところ、45mA・cm⁻²で0.08W・s⁻¹・m⁻²で発光することが確かめられた。40°C、90%RHの恒温恒湿試験室で発光を続けたところ、初期の半分の発光強度になるまで要した時間は8時間であった。

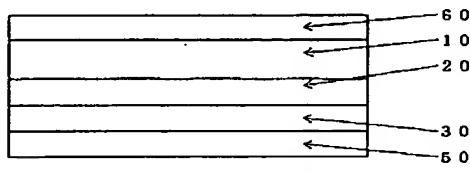
【0051】

【発明の効果】以上の実施例と比較例から本発明により、耐久性に優れ、かる、可撓性に優れた面状発光素子を得ることができることが明らかである。

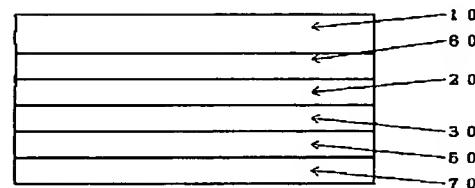
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる面状発光素子の断面構成の例を示す図

【図1】



【図2】



【図3】

